

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349774

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C08L 51/08
 C08F283/00
 C08L 75/04
 C09D151/08
 C09D175/04
 // C08F 2/44
 C09D 5/00
 C09D133/04

(21)Application number : 10-160488

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 09.06.1998

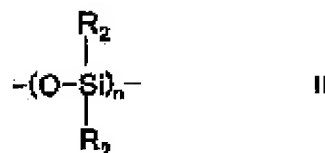
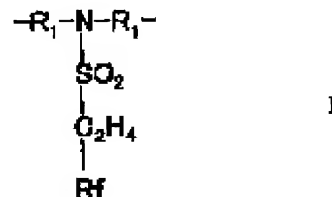
(72)Inventor : TANAKA HISAKAZU
SUZUKI YASUYUKI

(54) WATER-BORN COMPOSITE RESIN DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject aqueous composite resin dispersion that has a proper peel force without adverse effect on the adhesion of the adhesive by constructing a core/shell structure with a specific resin and a specific copolymer.

SOLUTION: The objective dispersion is obtained by using (A) a water-dispersible polyurethane resin that includes a perfluoroalkyl group-containing segments, silicone-containing segments and bears carboxyl groups as a hydrophilic group and (B) a copolymer of an ethylenically unsaturated monomer, preferably having a glass transition point of $\geq 40^{\circ}\text{C}$ so that they may have a core/shell structure. In a preferred embodiment, the perfluoroalkyl group-bearing segment has a structure of formula I (R_2 is a 1-12C alkyl) and the weight ratio of the shell structure to the core structure is 3/7-8/2.



* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

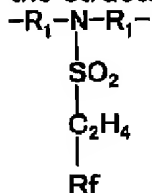
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment are contained, An aqueous compound pitch powder object (A) consisting of a copolymer (A2) of water dispersion polyurethane resin (A1) and an ethylenic unsaturated monomer which make a carboxyl group a hydrophilic group, and having a core/shell structure.

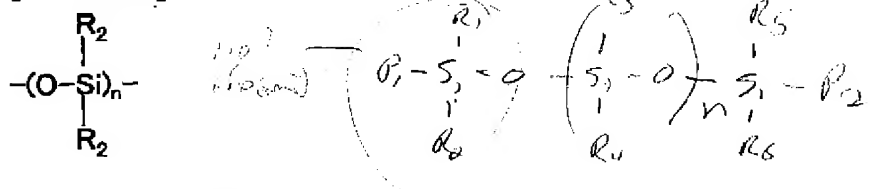
[Claim 2] A perfluoroalkyl group content segment of water dispersion polyurethane resin (A1) has the structure expressed with a lower type, [Formula 1]



(However, R_f expresses a perfluoroalkyl group with 4-20 carbon atoms, and R₁ expresses an alkyl group with 1-4 carbon atoms.)

The aqueous compound pitch powder object (A) according to claim 1 in which a silicone content segment is characterized by having the structure expressed with a lower type.

[Formula 2]



(However, R₂ expresses the alkyl group which has 1-12 carbon atoms.)

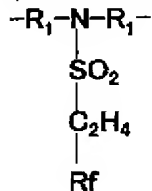
[Claim 3] The aqueous compound pitch powder object (A) according to claim 1, wherein glass transition point temperature of a copolymer (A2) of an ethylenic unsaturated monomer is not less than 40 °C.

[Claim 4] The aqueous compound pitch powder object (A) according to claim 1 the shell / whose core ratio of a copolymer (A2) of water dispersion polyurethane resin (A1) and an ethylenic unsaturated monomer are 3 / 7 - 8 / 2.

[Claim 5] A resin production method of an aqueous compound pitch powder object (A) carrying out the dropping polymerization of the ethylenic unsaturated monomer under existence of water dispersion polyurethane resin (A1) which contains a perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment, and makes a carboxyl group a hydrophilic group.

[Claim 6] A perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment are contained, It consists of a copolymer (A2) of water dispersion polyurethane resin (A1) and an ethylenic unsaturated monomer which make a carboxyl group a hydrophilic group, A mixture of an aqueous tree dispersing element which consists of water dispersion polyurethane resin (B) which contains an aqueous compound pitch powder object (A), a perfluoroalkyl group content segment, and a silicone content segment having a core/shell structure, and makes a carboxyl group a hydrophilic group.

[Claim 7] A perfluoroalkyl group content segment of water dispersion polyurethane resin (B) has the structure expressed with a lower type, [Formula 3]

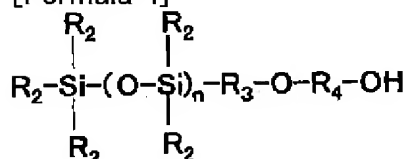


(However, R_f expresses a perfluoroalkyl group with 4-20 carbon atoms, and R₁ expresses an alkyl group with 1-4 carbon atoms.)

A mixture (C) of the aqueous resin dispersing element according to claim 6, wherein a silicone content segment is obtained by the reaction of a polysiloxane which has one active hydrogen

expressed with a lower type.

[Formula 4]



(However, R2, R3, and R4 express the alkyl group which has 1-12 carbon atoms).

[Claim 8] A mixture (C) of an aqueous compound pitch powder object (A) and the aqueous resin dispersing element according to claim 6 whose mixture ratio of water dispersion polyurethane resin (B) is 50 / 50 - 100/0.

[Claim 9] An aqueous remover and an aqueous release agent containing a cross linking agent in which the dissolution or distribution in a mixture (C) of the aqueous compound pitch powder object (A) according to claim 1 to 4 or the aqueous resin dispersing element according to claim 6 to 7 and water is possible, and a leveling agent in which the dissolution or distribution in water is possible.

[Claim 10] A mixture (C) of the aqueous compound pitch powder object (A) according to claim 1 to 4 or the aqueous resin dispersing element according to claim 6 to 7, And a coating thing which carried out coating of a cross linking agent in which the dissolution or distribution in water is possible, an aqueous remover containing in water a leveling agent in which the dissolution or distribution is possible, and the aqueous release agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention contains a perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment, It consists of a copolymer of water dispersion polyurethane resin and the ethylenic unsaturated monomer which make a carboxyl group a hydrophilic group, An aqueous compound pitch powder object having a core/shell structure and a manufacturing method for the same, And a perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment are contained, It consists of a copolymer of water dispersion polyurethane resin and the ethylenic unsaturated monomer which make a carboxyl group a hydrophilic group, The aqueous compound pitch powder object, perfluoroalkyl group content segment, and silicone content segment having a core/shell structure are contained, and it is related with the mixture of the aqueous resin dispersing element which consists of water dispersion polyurethane resin which makes a carboxyl group a hydrophilic group. Furthermore, it is related with an aqueous remover, wherein this invention contains the leveling agent in which the dissolution or distribution is possible in the cross linking agent in which the dissolution or distribution in the mixture of an aqueous compound pitch powder object or an aqueous resin dispersing element and water is

possible, and water, an aqueosity release agent and a coating method, and a coating thing. The coating agent with very high practicality of giving detachability and a mold-release characteristic, and the coating thing which has detachability and a mold-release characteristic on the coating method of this coating agent and the surface are provided.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, many the release agents and removers of the silicone series are used as the release agent for binders, or a back remover for tapes. The release agent and remover of these silicone series are roughly classified into the copolymer which makes a constituent the thing and reactive functional group content silicone of the condensed type which is ultraviolet curing and EB hardened and is hardened by the condensation reaction or an addition reaction with heat cure in a base material surface, or an added type. The copolymer which makes reactive functional group content silicone a constituent can be divided roughly into the material of a solvent system, and the material of a drainage system among these. As a material of a solvent system, under existence of a radical initiator, the constituent (JP,61-228078,A) etc. which become as base resin are used, and the copolymer of a polyfluoro alkyl vinyl monomer, a silicone series vinyl monomer, and a copolymerizable vinyl monomer is. As a material of a drainage system, as a material of polyurethane and a poly urea system, a perfluoroalkyl group content ethylenic unsaturated monomer, And/or, a poly dimethylsiloxane group content ethylenic unsaturated monomer, And the copolymer of these monomers and a copolymerizable ethylenic unsaturated monomer, The aqueous resin water dispersing element which has the core shell structure in which moisture powder was carried out by water dispersibility polyurethane of hydrophilic group content of silicone, carboxylate, etc. (JP,9-316288,A), A polysiloxane segment, a pendant fluorochemical segment, Water dispersibility polyurethane or water dispersibility poly urea (JP,8-239439,A) of sulfonic group content which has hydrophobic segments, such as a pendant high-class alkyl segment, The aqueosity polyurethane (JP,5-25239,A) which makes a constituent polysiloxanediol, aciddiol and other polyols, and polyisocyanate, denaturation aqueosity polyurethane (JP,1-225618,A) containing the Pell Fluor aliphatic group, etc. are known. The emulsion which makes a silicone series macro monomer a constituent as a vinyl copolymer is known (JP,1-318027,A).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For the release agent for binders and the back remover for tapes to provide moderate exfoliation power, and not to affect the adhesive power of a binder is needed. For a certain reason, it is needed for change of exfoliation power to be small and for the adhesive power of a binder not to be plentifully, influenced even after a mothball, by the case where after-manufacture prolonged storage of these products is carried out, either. The change to aqueosity type resin from organic solvent type resin from viewpoints of the air pollution of that the release agent and remover of a solvent system excel [that] in these functions, an improvement of field-work environment, safety, etc. has been called for. then -- aiming at development of aqueosity type resin also about the material of a silicone series -- supra -- the bottom -- a silicone series emulsion [like] (JP,1-318027,A). Or water dispersibility polyurethane (JP,8-239439,A), (JP,5-25239,A), or an aqueosity compound pitch powder object (JP,9-316288,A) is proposed. However, by these methods, since the substrate adhesion power of a release agent or a remover was not obtained enough, it separated from the substrate with the binder and there was a problem that the remains adhesive strength of a binder declined in this. Since the reactivity of the reactive silicone used as a raw material of a reactant copolymer was not enough, there was a problem of carrying out a remains adhesive strength fall by content of silicone oil without a reaction group. The exfoliation power after a mothball also had the problem of changing a lot.

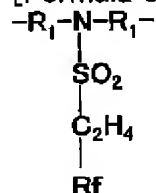
[0004]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention persons take an example by existence of various faults in conventional technology which was mentioned above, As a result of repeating examination wholeheartedly, it consists of a copolymer of water dispersion polyurethane resin and an ethylenic unsaturated monomer which have a specific functional group, A mixture of an aqueous resin compound dispersing element which has a core/shell structure, and an aqueous

resin dispersing element which consists of water dispersion polyurethane resin which has this aqueous compound pitch powder object and a specific functional group A peeling function and a mold releasing function, That is, it reaches for finding out providing moderate exfoliation power and not affecting adhesive power of a binder, or that change of exfoliation power is not influenced small as for adhesive power of a binder, and after a mothball came to complete this invention here.

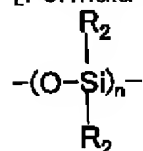
[0005][I] this invention Namely, a perfluoroalkyl group content segment, Contain a silicone content segment and it consists of a copolymer of water dispersion polyurethane resin (A1) and an ethylenic unsaturated monomer which make a carboxyl group a hydrophilic group, It is going to provide an aqueous compound pitch powder object which consists of having a core/shell structure, and its manufacturing method, and perfluoroalkyl group content segments of water dispersion polyurethane resin of [II] this invention are the following general formulas. [0006]

[Formula 5]



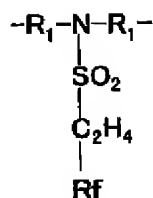
[0007](however, R_f expresses a perfluoroalkyl group with 4–20 carbon atoms, and R₁ expresses an alkyl group with 1–4 carbon atoms.) -- that it is a perfluoroalkyl group content segment shown and the general formulas with a following silicone content segment [0008]

[Formula 6]



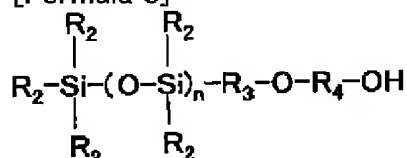
[0009](however, R₂ expresses the alkyl group which has 1–12 carbon atoms.) -- the aqueous compound pitch powder object (A) given [above-mentioned] in [I] which is a silicone content segment shown being provided, and, Furthermore, [III] this invention is what the glass transition point temperature of the copolymer (A2) of an ethylenic unsaturated monomer provides with the aqueous compound pitch powder object (A) given [above-mentioned] in [I] which is not less than 40 **, [IV] This invention is what provides the aqueous compound pitch powder object (A) given [above-mentioned] in [I] given shell / core ratio of the copolymer (A2) of water dispersion polyurethane resin (A1) and an ethylenic unsaturated monomer are 3 / 7 – 8/2, [V] this invention contains a perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment, Under existence of the water dispersion polyurethane resin (A1) which makes a carboxyl group a hydrophilic group, Tend to provide the resin production method of the aqueous compound pitch powder object (A) carrying out the dropping polymerization of the ethylenic unsaturated monomer, and [VI] this invention contains a perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment further, It consists of a copolymer (A2) of water dispersion polyurethane resin (A1) and the ethylenic unsaturated monomer which make a carboxyl group a hydrophilic group, The aqueous compound pitch powder object (A) and perfluoroalkyl group content segment having a core/shell structure, It is what is going to provide the mixture (C) of the aqueous resin dispersing element which consists of water dispersion polyurethane resin (B) which contains a silicone content segment and makes a carboxyl group a hydrophilic group, [VII] The general formulas whose perfluoroalkyl group content segment of water dispersion polyurethane resin (B) of this invention is following [0010]

[Formula 7]



[0011](however, Rf expresses a perfluoroalkyl group with 4-20 carbon atoms, and R1 expresses an alkyl group with 1-4 carbon atoms.) -- the general formulas whose silicone content segment are a shown perfluoroalkyl group content segment and is following [0012]

[Formula 8]



[0013](however, R2, R3, and R4 express the alkyl group which has 1-12 carbon atoms.) -- it being obtained by the reaction of the polysiloxane which has one active hydrogen expressed, and, [VIII] This invention is what is going to provide the mixture (C) of an aquosity compound pitch powder object (A) and the aqueous resin dispersing element whose mixture ratio of water dispersion polyurethane tesin (B) is 50 / 50 - 100/0, Or tend to provide the mixture (C) of an aquosity compound pitch powder object (A) or an aqueous resin dispersing element, and [IX] this invention, The above-mentioned [I] - an aquosity compound pitch powder object (A) given in [IV] or the above-mentioned [VI] - the mixture (C) of an aqueous resin dispersing element given in [VII], And it is what provides the aquosity remover and aquosity release agent containing the cross linking agent in which the dissolution or distribution in water is possible, and the leveling agent in which the dissolution or distribution in water is possible, The cross linking agent which [X] this invention distributes [the dissolution or] in the mixture (C) of a ***** pitch powder object an aquosity compound pitch powder object (A) the above-mentioned [I] - given in [IV] or the above-mentioned [VI] - given in [VII], and water, And the coating thing which carried out coating of the aquosity remover and aquosity release agent which become water from containing the leveling agent in which the dissolution or distribution is possible is provided.

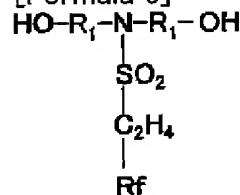
[0014]

[Embodiment of the Invention]In a molecule water dispersion polyurethane tesin (A1) used as the shell of the aquosity compound pitch powder object (A) of this invention A perfluoroalkyl group content segment, If it is water dispersion polyurethane tesin of the form which has a silicone content segment and makes a carboxyl group a hydrophilic group, it is not what is limited especially, For example, the compound of the perfluoroalkyl group content which has in a molecule one or more active hydrogen which can react to an isocyanate group, It can obtain by using the compound of the silicone content which has active hydrogen, the compound of the carboxyl group content which has active hydrogen, and other active hydrogen containing compounds.

[0015]a typical thing is especially illustrated as a compound of the perfluoroalkyl group content which has such active hydrogen -- if it becomes -- the following -- it is a compound shown by the following general formulas.

F-1:[0016]

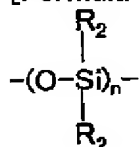
[Formula 9]



[0017](However, Rf expresses a perfluoroalkyl group with 4-20 carbon atoms, and R1 expresses an alkyl group with 1-4 carbon atoms.)

Subsequently, the general formulas following as a compound of silicone content which has the above-mentioned active hydrogen [0018]

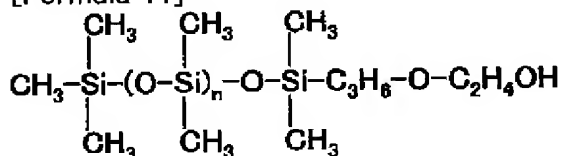
[Formula 10]



[0019](however, R2 expresses the alkyl group which has 1-12 carbon atoms.) -- it is the ORGANO siloxane which has structure as shown and which has what is called active hydrogen. In here, the following compounds etc. are illustrated as an ORGANO siloxane which has this active hydrogen.

S-1:[0020]

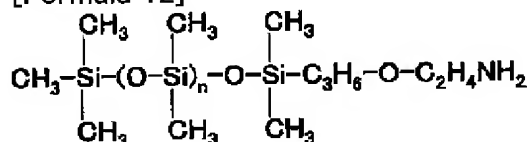
[Formula 11]



[0021](n= 1-150)

S-2:[0022]

[Formula 12]



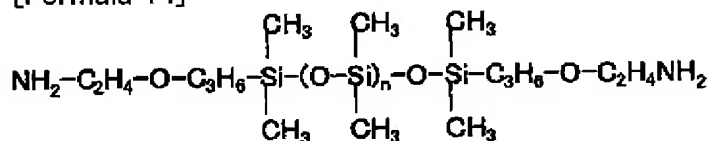
[0023](n= 1-150)

S-3:[0024]

[Formula 13](n= 1-150)

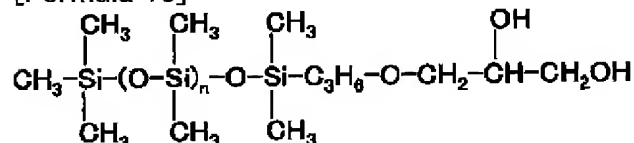
S-4:[0025]

[Formula 14]



[0026]S-5:[0027]

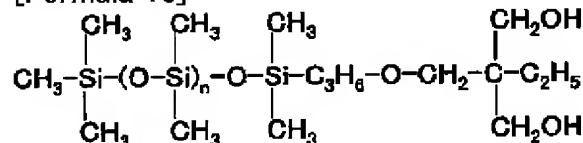
[Formula 15]



[0028](n= 1-150)

S-6:[0029]

[Formula 16]



[0030](n= 1-150)

Subsequently, as a compound of carboxyl group content which has active hydrogen, For example, 2,2-dimethylol propionic acid, 2,2-dimethylolbutanoic acid, A 2,2-dimethylolvaleric acid, dioxymaleic acid, 2,6-dioxybenzoic acid, Polyester polyol etc. which are produced by carrying out copolymerization of carboxylic acid content compounds, such as 3,4-diaminobenzoic acid, and these derivatives, or these are mentioned, and these are independent or are used combining these. Content of a carboxyl group is 0.5 to 5% per water dispersibility polyurethane 100 weight section obtained eventually, When less than this, a water dispersing element of stable water dispersibility polyurethane is not obtained, and when more than this, it becomes impossible for viscosity of a water dispersing element to become extremely large, and to deal with it.

[0031]As other active hydrogen containing compounds, polyester polyol, polyether polyol, polycarbonate polyol, polyacetal polyol, polyacrylate polyol, polyester amide polyol, polythioether polyol, etc. are mentioned, for example.

[0032]As polyester polyol, for example Ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, Neopentyl glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, Tetraethylene glycol, a polyethylene glycol (molecular weights 300-6,000), Dipropylene glycol, tripropylene glycol, screw hydroxyethoxybenzene, Glycol components, such as 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexane dimethanol, bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, hydroquinone, and those alkylene oxide adducts, Succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecane dicarboxylic acid, A maleic anhydride, fumaric acid, 1,3-cyclopentane dicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, 1,4-naphthalene dicarboxylic acid, 2,5-naphthalene dicarboxylic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, naphthalic acid, biphenyl dicarboxylic acid, An anhydride or an ester plasticity derivative of 1,2-bis(phenoxy)ethane-p,p'-dicarboxylic acid and these dicarboxylic acid; Para-hydroxybenzoic acid, Polyester obtained from acid components, such as an ester plasticity derivative of p-(2-hydroxyethoxy) benzoic acid and these HIJIROKISHI carboxylic acid, by a dehydrating condensation reaction is mentioned. In addition, polyester obtained by the ring-opening-polymerization reaction of cyclic ester compounds, such as epsilon-caprolactone, and these copolymerized polyester can also be used.

[0033]As polyether, for example Ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, propylene glycol, a trimethylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, Neopentyl glycol, glycerin, trimethyloethane, trimethylolpropane, Sorbitol, a cane sugar, aconite sugar, trimellitic acid, hemimellitic acid, Phosphoric acid, ethylenediamine, diethylenetriamine, tri-isopropanolamine, One sort of a compound which has at least two active hydrogen atoms, such as pyrogallol, dihydroxybenzoic acid, a hydronalium KISHIFU tar acid, and 1,2,3-propanetrithiol, or two sorts or more are used as an initiator, What carried out addition condensation of one sort of monomers, such as ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, epichlorohydrin, a tetrahydrofuran, and cyclohexylene, or the two sorts or more with a conventional method is mentioned.

[0034]As polycarbonate polyol, a compound obtained, for example by the reaction of glycols, such as 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, and a diethylene glycol, and diphenyl carbonate and phosgene is mentioned.

[0035]As polyisocyanate used in order to make it react to a compound which has the above-mentioned active hydrogen, For example, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2,2'-diphenylmethane diisocyanate, the 3,3'-dimethyl- 4, 4'-biphenylene di-isocyanate, The 3,3'-dimethoxy- 4, 4'-biphenylene di-isocyanate, The 3,3'-dichloro- 4, 4'-biphenylene di-isocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 1,5-tetrahydronaphthalene diisocyanate, tetramethylene di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, dodeca methylene di-isocyanate, Trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 1, 3-cyclohexylene diisocyanate, 1,4-cyclohexylenediisocyanate, xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, lysine diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, the 3,3'-dimethyl- 4, 4'-

dicyclohexylmethane diisocyanate, etc. are mentioned -- these -- one sort -- or two or more sorts are mixed and it is used.

[0036]Water dispersion polyurethane resin (A1) concerning this invention is conventionally manufactured by a publicly known method using the above-mentioned raw material. for example, said polyisocyanate and active hydrogen containing compounds -- equivalent ratio of an isocyanate group and an active hydrogen group -- $0.8 / 1 - 1.2/1$ -- it is a ratio of $0.9 / 1 - 1.1/1$ preferably, and 20-120 °C of temperature is made to react at 30-100 °C preferably These reactions can be carried out by an organic solvent, and although this organic solvent in particular is not limited, especially methyl ethyl ketone is preferred.

[0037]Subsequently, a neutralizer of sufficient quantity, i.e., quantity which neutralizes a hydrophilic group substantially as conventional technology may be sufficient and it is known, to make polyurethane into water dispersibility is added to a mixture. That is, a neutralizer is added by about 65 to 100% per Eq of hydrophilic group of that. It is preferred to add a neutralizer until a hydrophilic group neutralizes not less than about 80%.

[0038]As a neutralizer at the time of neutralizing a hydrophilic group, for example Volatile bases, such as ammonia, Nonvolatile bases, such as the third class amines, such as trimethylamine, triethylamine, dimethylethanolamine, methyldiethanolamine, and triethanolamine, or sodium hydroxide, and a potassium hydrate, are mentioned. In this, especially ammonia is preferred.

[0039]It is possible to make water distribute polyurethane using a method by which conventional technology was well known as a method of forming into moisture powder. If it limits for illustrating only a typical thing before long but especially, stirring °C polyurethane. It is the method of adding, etc. every about a little polyurethane solutions, agitating violently a method, °C, or water which carries out dividing addition of the water while stirring a method and °C polyurethane which trickle water.

[0040]In order to obtain a water dispersing element which has advanced stability also among these methods, the above-mentioned dividing addition °C Becoming is preferred. At this time, as for quantity of water added at once, $1 / 30 - 1/5$ are preferred to polyurethane, and it is preferred that added water makes back water mixed with polyurethane by homogeneity add.

[0041]If it limits for illustrating only a typical thing as an ethylene nature monomer which constitutes a copolymer (A2) of an ethylenic unsaturated monomer used as a core of an aqueous compound pitch powder object (A) of this invention especially, For example, ethylene, propylene, VCM/PVC, a vinylidene chloride, styrene, Alpha-methylstyrene, vinyl acetate, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, iso-butyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Decyl (meta) acrylate, dodecyl (meta) acrylate, hexadecyl (meta) acrylate, Stearyl (meta) acrylate, iso-stearyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Isoboronyl (meta) acrylate, dicyclopentanyl(metha)acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, the methyl vinyl ether, propylvinyl ether, octylvinyl ether, butadiene, isoprene, chloroprene, Monomers, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, acrylic acid (meta), acrylamide (meta), and 3-chloro-2-hydroxy (meta) acrylate, are mentioned.

[0042]An ethylenic unsaturated monomer of cross-linking can be used. As an ethylenic unsaturated monomer of cross-linking, N-methylol(metha)acrylamide, Glycidyl (meta) acrylate, diacetone acrylamide, or acetoacetoxyethyl acrylate, Acetoacetoxyethylmethacrylate, acetoacetoxyethyl clo TONATO, Aceto acetoxy propylacrylate, aceto acetoxypropyl methacrylate, Aceto acetoxypropyl KURONATO, 2-cyano acetoacetoxyethylmethacrylate, Acetoacetyl groups content ethylenic unsaturated monomers, such as N-(2-acetoacetoxyethyl) acrylamide, N-(2-acetoacetoxyethyl) methacrylamide, aceto allyl acetate, and aceto vinyl acetate, are mentioned. Polyurethane acrylate which has a main chain of polyurethane, epoxy acrylate which makes an epoxy resin a skeleton, etc. are mentioned.

[0043]As for these ethylenic unsaturated monomers, it is preferred that you make it combine and react so that glass transition temperature of a copolymer (A2) of an ethylenic unsaturated monomer may be not less than 40 °C. At this time, a calculated value calculated using glass transition temperature of a homopolymer of each ethylenic unsaturated monomer is used for glass transition temperature as a glass transition temperature. At less than 40 °C, since

exfoliation power becomes a cause by which it becomes heavy exfoliation and aging of exfoliation power after a mothball also becomes large, its glass transition temperature is not preferred.

[0044]As for the shell / core ratio of an aquosity compound pitch powder object (A), it is preferred that it is 3 / 7 – 8/2 in a weight ratio. Since a copolymer of an ethylenic unsaturated monomer does not exhibit a function enough when the amount of the water dispersion polyurethane tesin used exceeds 8/2, it is not desirable. Since it is difficult to acquire a stable aquosity compound pitch powder object when the amount of the water dispersibility polyurethane used is less than 3/7, it is not desirable.

[0045]Next, as a manufacturing method of a water dispersing element of this invention, Although not restricted in particular, if it limits for illustrating only what [those] are especially typical also by striking, ** Mix the whole quantity of an ethylenic unsaturated monomer mixture beforehand in an aquosity medium by which water dispersion polyurethane tesin (A1) exists, Are the method of making it polymerizing with a polymerization initiator, or the whole quantity of ** ethylenic unsaturated monomer mixture, It mixes beforehand in an aquosity medium by which water dispersion polyurethane tesin (A1) exists, A mixture with an agitator, a mixer, etc. which have high shearing, such as a homogenizer, a Micro fluidizer, or a nano mizer, for example. Are the method of making water distributing and making it polymerizing with a polymerization initiator, or. Some ethylenic unsaturated monomer mixtures ** A perfluoroalkyl group content segment, It is the method of containing a silicone content segment, starting a polymerization with a polymerization initiator to a water dispersing element of water dispersion polyurethane tesin (A1) which makes a carboxyl group a hydrophilic group after carrying out addition mixing, and carrying out the dropping polymerization of the remaining ethylenic unsaturated monomer mixtures etc. Also among these methods, some ethylenic unsaturated monomer mixtures. A perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment are contained, After carrying out addition mixing of the carboxyl group at a water dispersing element of water dispersion polyurethane tesin (A1) made into a hydrophilic group, it is especially preferred to start a polymerization by a source of a polymerization start, and to twist the remaining ethylenic unsaturated monomer mixtures to a method of ** Becoming of carrying out a dropping polymerization.

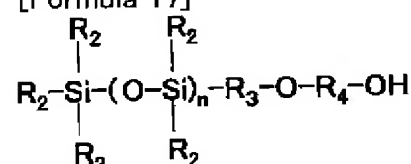
[0046]Although a polymerization initiator in particular is not restricted, ionizing radiations, such as various polymerization initiators like an azo compound and organic peroxide and also ultraviolet rays, or gamma-line, etc. may be adopted, for example.

[0047]Reaction temperature is performed at sufficient temperature for a radical polymerization of polyurethane/monomeric mixture to dissociate a free radical radical. Suitable temperature requirements are 50 ** – 80 **, and 60 ** – 75 ** are more preferred.

[0048]Water dispersion polyurethane tesin (B) which is mixed with an aquosity compound pitch powder object (A), and is used, It has a perfluoroalkyl group content segment and a silicone content segment in a molecule, It is water dispersion polyurethane tesin of a form which makes a carboxyl group a hydrophilic group, and a silicone content segment is water dispersion polyurethane tesin obtained by the reaction of a polysiloxane which has one active hydrogen expressed with a lower type.

[0049]

[Formula 17]



[0050](However, R2, R3, and R4 express the alkyl group which has 1-12 carbon atoms.) as the ORGANO siloxane which has this active hydrogen in here — supra — compound S-1 is [the bottom] preferred.

[0051]Said water dispersion polyurethane tesin (B) like water dispersion polyurethane tesin (A1) used as the shell of an aquosity compound pitch powder object (A), The compound of the perfluoroalkyl group content which has one or more active hydrogen which can react to an

isocyanate group, The compound of the silicone content which has the above-mentioned active hydrogen, the compound of the carboxyl group content which has active hydrogen, And it can obtain by using other active hydrogen containing compounds, If it removes that the compound of silicone content is restricted, the compound which carried out supra illustration can be used as it is as a compound for obtaining water dispersion polyurethane tesin (A1) used as the shell of an aquosity compound pitch powder object (A). Furthermore, said water dispersion polyurethane tesin (B) can be obtained by using the manufacturing method of water dispersion polyurethane tesin (A1) used as the shell of the aquosity compound pitch powder object which carried out supra illustration as it is.

[0052]As for the mixture ratio of an aquosity compound pitch powder object (A) and water dispersion polyurethane tesin (B), when mixing water dispersion polyurethane tesin (B) with an aquosity compound pitch powder object (A) and using as a mixture (C) of an aqueous resin dispersing element, it is desirable that it is 50 / 50 - 100/0. Since an aquosity compound pitch powder object (A) does not exhibit a function enough when the amount of the water dispersion polyurethane tesin (B) used exceeds 50/50, it is not desirable.

[0053]By mixing a cross linking agent in which the dissolution or distribution in water is possible, and a leveling agent in which the dissolution or distribution in water is possible, a mixture (C) of an aquosity compound pitch powder object (A) acquired by making it above or an aqueous resin dispersing element can be used as an aquosity remover and an aquosity release agent, and can be applied.

[0054]A mixture (B) of an aquosity compound pitch powder object (A) concerning this invention, or an aqueous resin dispersing element A cross linking agent in which the dissolution or distribution in water is possible, And although not limited to water used by facing for using it as an aquosity remover and an aquosity release agent by mixing with a leveling agent in which the dissolution or distribution is possible in water especially as a cross linking agent in which the dissolution or distribution is possible, If it limits for illustrating only a typical thing especially also among them, 2,2-BISUHDOKISHI methylbutanol-tris [— 3-(1-aziridiny) pro pinnate].

Diphenylmethanebis-4,4-N,N'-ethylene urea, hexamethylene bis-omega, omega-N, and N'-ethylene urea, Tetramethylen bis-N,N'-ethylene urea, triphenylmethane 4,4',4''-tetramethylen bis-N,N'-ethylene urea, Aziridine compounds, such as p-phenylenescrew ethylene urea, m-toluylene bis-N,N'-ethylene urea, carbonyl screw aziridines and these methyl derivatives, 2-(1-aziridiny) ethyl-methacrylate, and its copolymer. Polyisocyanate of emulsifier distributed type of a form of making a polyisocyanate compound form into moisture powder with an emulsifier, .

[whether it has what is called a nonionic hydrophilic radical that is represented with a polyoxyethylene group etc., and] Or self water dispersibility type polyisocyanate of a form where it combines and has this nonionic hydrophilic radical and a hydrophobic radical, And what is called a hydrophobic compound that is represented with higher alcohol etc. in which what is called a nonionic hydrophilic compound that is represented with a polyoxyethylene group etc., and; carbon number become eight or more, Water dispersibility polyisocyanates, such as a polyisocyanate analog mixture dispersion type which is a mixture of a resultant with a polyisocyanate compound, and; polyisocyanate compound. A carbo JIMIDO compound (A) of what is called isocyanate group content as begun dicyclohexyl carbo JIMIDO, diphenylcarbo JIMIDO, or di-(diisopropyl)phenylcarbo JIMIDO and further shown by the following general formula

[0055]

[Formula 18]



[0056](however, R5 in a formula expresses the divalent connecting group of aromatic series or aliphatic series.) -- or the next general formula of what is called isocyanate group non-** derived from compounds (A), such as ** [0057]

[Formula 19]

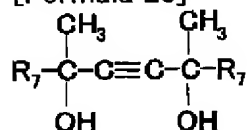


[0058](-- R5 [however,] in a formula -- the divalent connecting group of aromatic series or aliphatic series -- R6 expresses an alkyl group, an aralkyl group, or an oxyalkylene group.) -- carbo JIMIDO compounds, such as hydrophilic radical non-** as shown, or a hydrophilic radical content carbo JIMIDO compound (B). Silane coupling agents, such as beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, and gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane. Furthermore, an oxazoline group with the water-soluble polymer which it has as a pendant, or an emulsifier. The oxazoline group content compound etc. which are represented by emulsifier distributed oxazoline group content polymer etc. of the form where the polymer which has an oxazoline group was made to form into moisture powder can be used as a cross linking agent.

[0059]A mixture (B) of an aqueosity compound pitch powder object (A) concerning this invention, or an aqueous resin dispersing element A cross linking agent in which the dissolution or distribution in water is possible, And as a leveling agent in which the dissolution or distribution is possible, in water used by facing for using it as an aqueosity remover and an aqueosity release agent by mixing with a leveling agent in which the dissolution or distribution is possible in water, It is preferred to use a fluorochemical surfactant which uses together acetylene glycol and/or a polyalkylene oxide group, and a perfluoroalkyl group especially.

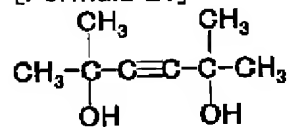
[0060]Said acetylene glycol is the following general formula, [0061]

[Formula 20]



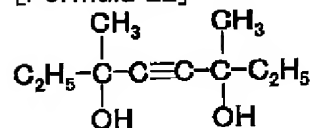
[0062](however, R7 expresses the alkyl group of the carbon numbers 1-8.) -- if it is shown and only a typical thing is illustrated especially -- AS-1: [0063]

[Formula 21]



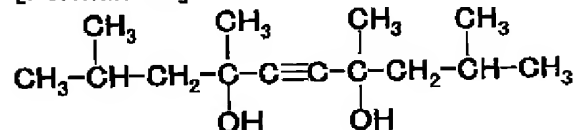
[0064]AS-2:[0065]

[Formula 22]



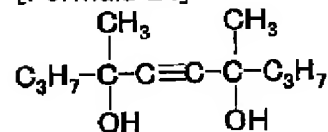
[0066]AS-3:[0067]

[Formula 23]



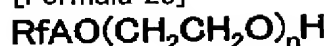
[0068]AS-4:[0069]

[Formula 24]



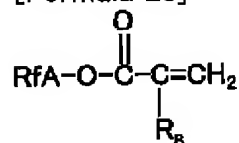
[0070]It is ****. As a fluorochemical surfactant which furthermore uses together a polyalkylene oxide group and a perfluoroalkyl group, it is a general formula. [0071]

[Formula 25]



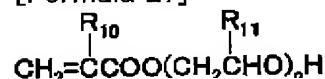
[0072][, however Rf express a perfluoroalkyl group with 4-20 carbon atoms, A -Q-, -CON(R1)-Q-, -SO₂ N(R1)-Q-, (however, -Q- is an alkylene group with 1-10 carbon atoms, and R1 is an alkyl group with 1-4 carbon atoms.) -- the perfluoroalkyl group content nonionic surface-active agent which expresses and is shown by] whose n is an integer of 5-40, or general formula [0073]

[Formula 26]



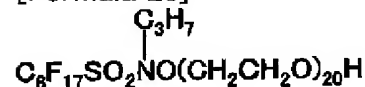
[0074][, however Rf express a perfluoroalkyl group with 4-20 carbon atoms, -H or -CH₃ and A R₈ -Q-, -CON(R₉)-Q-, - the perfluoroalkyl group content (meta-) acrylate shown by] showing SO₂ N(R₉)-Q- (however, -Q- is an alkylene group with 1-10 carbon atoms, and R₉ is an alkyl group with 1-4 carbon atoms.), and a general formula [0075]

[Formula 27]



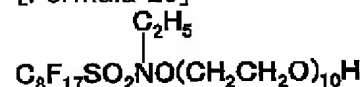
[0076]R₁₀ [however,] -H or -CH₃ and R₁₁ -H or the alkyl group to the carbon numbers 1-4. expressing an acrylyl group or meta-clo yl groups -- n -- the integer of 1-100 -- it is -- polyoxyethylene mono- **** shown -- di(meth)acrylate. Polyoxypropylene mono- **** is a perfluoroalkyl group content nonionic surface-active agent which comprises the copolymer in which di(meth)acrylate or polyoxyethylene polyoxypropylene mono- **** makes di(meth)acrylate a main constitution unit. It will be FS-1 if it limits for illustrating only a typical thing especially. : [0077]

[Formula 28]



[0078]FS-2:[0079]

[Formula 29]



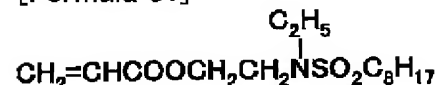
[0080]FS-3:[0081]

[Formula 30]



[0082]FS-4:[0083]

[Formula 31]



[0084]**[0085]

[Formula 32]



[0086]It is a copolymer of the weight ratios 20/80 (however, it is $n+o=30$ and $m=30$), etc. Although these can be used for a water soluble solvent as the dissolution or a water dispersing element if needed, it is desirable for itself to be what has dissolved water in fuel or water dispersibility as the compound concerned.

[0087]A mixture (B) of an aqueosity compound pitch powder object (A) concerning this invention, or an aqueous resin dispersing element A cross linking agent in which the dissolution or distribution in water is possible, And if it limits for illustrating only a typical thing especially as a coated object substrate used by facing for using it as an aqueosity remover and an aqueosity release agent by mixing with a leveling agent in which the dissolution or distribution is possible in water, Polyester film, such as a polyethylene terephthalate film and a polyethylenenaphthalate film, Polyolefin films, such as a polypropylene film and a polyethylene film, Polystyrene films, a polyvinylchloride film, a polyvinylidene chloride film, Or metal, such as various synthetic film; aluminum which is represented with a poval film etc.; they are the adhesive tape which used as a substrate papers; which is represented with a general newspaper or information storage paper or these composition film, metal, and paper.

[0088]Although arbitrary methods are applicable according to a kind of substrate as a coating method of a drainage system remover concerning this invention, and a drainage system release agent, if it limits for illustrating a typical method especially as such a coating method, they will be a dip coating method, a roll coater, photogravure coater, or brush coating.

[0089]In the usual case, a substrate by which a drainage system remover concerning this invention and a drainage system release agent were processed is easily obtained by stiffening the drainage system remover concerned and a drainage system release agent, and making a coat form. Conditions of such hardening may be suitably changed according to coat forming temperature of a mixture (B) of the heat resistance of a substrate, an aqueosity compound pitch powder object (A), or an aqueous resin dispersing element.

[0090]In the usual case, hardening is desirable at within the limits from coat forming temperature of a mixture (B) of an aqueosity compound pitch powder object (A) or an aqueous resin dispersing element to heat-resistant temperature of a substrate. Although it is within the limits which becomes 100–180 ** more preferably and a direction of cure time may be changed according to thickness of a coat, specifically, about 1 hour is suitable [temperature of about 180 ** is more suitable than a room temperature, and] from for several seconds.

[0091]

[Example]Next, although an example and a comparative example explain this invention concretely, a part and % shall be weight references altogether, as long as there is no notice especially. the used monomer — the above — the name shown in the detailed description was used as it was.

[0092]In the 4 Thu mouth flask provided with synthetic example 1 thermometer, the agitating device, and the flowing-back condenser tube. The polyester (OH value 91) (58.3g) produced by making ethylene glycol / neopentyl glycol / terephthalic acid / isophthalic acid / adipic acid react first, The silicone S-3 (25.0g) and perfluoroalkyl group content organicity diol F-1 (88.6g) were added to methyl ethyl ketone (204g), and were stirred enough. Subsequently, hexamethylene di-isocyanate (60.4g) was added, and it warmed at 75 **, and was made to react at this temperature for 3 hours. Subsequently, after cooling this solution at 55 ** or less, the polyurethane solution which supplies dimethylol propionic acid (18.6g), makes it react for 15 hours, and has water dispersibility was obtained. After adding the aqueous ammonia solution (47.2g) 5% and maintaining at 55 ** for 0.5 hour, it divided 50g of water (703g) at a time, and added over 1 hour, and the uniform water dispersion was obtained. The obtained water dispersion was transferred to the eggplant flask, desolventization was carried out on condition of 55 ** and 360mmHg using the rotary evaporator, and 1000g of stable water dispersions (a) of 25% of solid content were obtained.

[0093]1000g stable water dispersion [of 25% of solid content] (b) – (d) was obtained using the raw material shown in the recipe 2–4 synthetic examples showing in Table 1 in accordance with the method of 1.

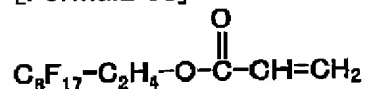
[0094]The water dispersion (a) obtained in Example 1 by example 1 thermometer, the agitating device, the flowing-back condenser tube, the dropping device, and the 4 Thu mouth flask by which the nitrogen purge was carried out, (1000g), and water (250g) were added. In two beakers different from this, subsequently, methyl methacrylate (29.4g), Isobutyl acrylate (17.0g), 2-hydroxyethyl methacrylate (3.6g), The mixed solution (II liquid) of the mixed solution (I liquid) of the acetone 166g and methyl methacrylate (117.4g), isobutyl acrylate (68.0g), and 2-hydroxyethyl methacrylate (14.0g) was adjusted. After transferring = liquid to a 4 mouth flask and stirring it enough, temperature up was carried out to 65 **. After adding ammonium persulfate (0.76g) and starting a polymerization reaction, II liquid was dropped over 2 hours. II liquid carried out after [1 hour] ammonium persulfate (0.50g) addition of the end of dropping, and the polymerization reaction was made to continue further for 5 hours. The obtained water dispersion was transferred to the eggplant flask, desolventization was carried out on condition of 55 ** and 50kPa using the rotary evaporator, and 2000g of stable water dispersions (e) of 25% of solid content were obtained. The calculation glass transition temperature of methyl methacrylate, isobutyl acrylate, and a 2-hydroxyethyl methacrylate copolymer was about 50 **. It checked that the water dispersing element obtained by transmission electron microscope (TEM) (JEM-200CX and JEOL Co., Ltd.) observation had a core/shell structure.

[0095]2000g stable water dispersion [of 25% of solid content] (f) – (m) was obtained using the raw material shown in the recipe showing in Table 1 in accordance with the method of Example 3 except for having changed into (b) – (d) the water dispersion added in a 2-94 examples mouth flask.

[0096]In the 4 Thu mouth flask provided with comparative example 1 thermometer, the agitating device, and the flowing-back condenser tube. The polyester (OH value 91) (79.2g) produced by making ethylene glycol / neopentyl glycol / terephthalic acid / isophthalic acid / adipic acid react first and the silicone S-1 (12.5g) were added to methyl ethyl ketone (102g), and were stirred enough. Subsequently, hexamethylene di-isocyanate (26.7g) was added, and it warmed at 75 **, and was made to react at this temperature for 3 hours. Subsequently, after cooling this solution at 55 ** or less, the polyurethane solution which supplies dimethylol propionic acid (9.31g), makes it react for 15 hours, and has water dispersibility was obtained. Perfluoroalkyl group content ethylenic unsaturated monomer FM-1 (87.5g) shown with a following chemical formula, Methyl methacrylate (18.8g), 2-hydroxyethyl methacrylate (3.8g), The poly dimethylsiloxane group content ethylenic unsaturated monomer S-7 (12.5g) shown with a following chemical formula, The monomeric mixture of N-methylol acrylamide (2.5g) and lauryl mercaptan (1.3g) was dissolved in methyl ethyl ketone (100g), and it was made to add and dissolve in a polyurethane solution. After adding the aqueous ammonia solution (23.6g) 5% and maintaining at 55 ** for 0.5 hour, it divided 50g of water (703g) at a time, and added over 1 hour, and the uniform water dispersion was obtained. Having carried out temperature up of the water dispersion, and stirring it to 70 **, ammonium persulfate (0.63g) was added and the polymerization reaction was performed for 6 hours. The obtained water dispersion was transferred to the eggplant flask, desolventization was carried out on condition of 55 ** and 50kPa using the rotary evaporator, and 1000g of stable water dispersions (n) of 25% of solid content were obtained.

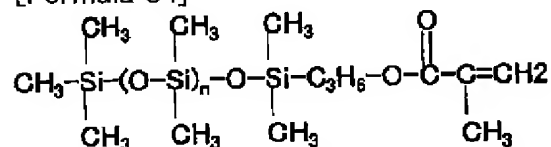
FM-1[0097]

[Formula 33]



[0098]S-6[0099]

[Formula 34]



[0100] In the 4 Thu mouth flask provided with comparative example 2 thermometer, the agitating device, and the flowing-back condenser tube, the lactonization sulfo organicity diol (190.2g) first prepared from dimethyl- 5-sulfoisophtharate sodium / neopentyl glycol was added to methyl ethyl ketone (204g), and was stirred enough. Subsequently, hexamethylene di-isocyanate (33.6g) was added, and it warmed at 75 **, and was made to react at this temperature for 3 hours. Subsequently, after cooling this solution at 65 ** or less, the polyurethane solution which supplies the silicone S-2 (26.1g), makes it react for 15 hours, and has water dispersibility was obtained. It divided 50g of water (750g) at a time, and added over 1 hour, and the uniform water dispersion was obtained. The obtained water dispersion was transferred to the eggplant flask, desolventization was carried out on condition of 55 ** and 360mmHg using the rotary evaporator, and 1000g of stable water dispersions (o) of 25% of solid content were obtained. About water dispersion (e) - (o) obtained above, the examination of a stripping characteristic, remains adhesion performance, and leveling nature was done.

[Test method]

the [peeling performance examining method] -- the mold-release characteristic coating agent spreading side formed on the corona-discharge-treatment side of the film made from biaxial-stretching polypropylene (it is also henceforth called OPP.) -- rubber system adhesive tape [of 25-mm width -- use] was pasted together for NO.31E by NITTO DENKO CORP. by a 2-kg platen. After saving this adhesive tape / mold-release characteristic coating agent coating film specimen for 24 hours at 25 **, it recorded in the unit of N/m by making into normal-state exfoliation power power in which the angle of 180 degrees takes adhesive tape from a mold-release characteristic coating agent coating film exfoliating at the rate of 300 mm/min. This adhesive tape / mold-release characteristic coating agent coating film specimen 70 **, Under the condition of 95%RH, after saving for two days, it recorded in the unit of N/m by making into the exfoliation power after aging processing power in which the angle of 180 degrees takes adhesive tape from a mold-release characteristic coating agent coating film exfoliating at the rate of 300 mm/min.

[0101]

[Table 1]

【表 1】

	水分散体	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o
	本 別添の樹脂 (A1 or B) 原料															
Shell	シリカ	58.3	73.6	116.3	116.3	58.3	58.3	58.3	58.3	73.6	116.3	116.3	116.3	116.3	87.8	190.2
	ラクトン化された含有有機シタル		25.0							25.0						26.1
	シリコン S-1	25.0			25.0	25.0	25.0	25.0	25.0		25.0	25.0	25.0	25.0	12.5	
	シリコン S-3															
	シリコン S-6			25.0								25.0				
	パ-フルオロポリマー含有有機シタル F-1	88.6	75.8	57.2	57.2	88.6	88.6	88.6	88.6	75.8	57.2	57.2	57.2	57.2	9.31	33.6
	ジ-フルオロベンジド酸	18.6	18.6	11.2	11.2	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	11.2	11.2	11.2	11.2	26.7	204
	HDI	60.4	59.4	51.2	51.1	60.4	60.4	60.4	60.4	59.4	51.1	51.1	51.1	51.1	102	
	ポリイソシアネート	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204	23.6	750
	5N7 水	47.2	47.2	28.4	28.4	47.2	47.2	47.2	47.2	47.2	28.4	28.4	28.4	28.4		
水	703	703	703	722	703	703	703	703	703	703	722	703	722	703		
	エポキシ樹脂と単量体の共重合体 (A2) 原料															
Core	パ-フルオロポリマー含有エポキシ樹脂と単量体 PM-1														87.5	
	シリコン S-7														12.5	
	ポリイソシアネート					146.8	88.6	29.6	85.0	146.8	146.8	146.8	228	228	18.8	
	イソシアネート					85.0	51.0	17.0	146.8	85.0	85.0	85.0	35	35		
	エポキシ樹脂													12.6		
	2-ヒドロキシジメチルエーテル					17.6	10.6	3.6	17.6	17.6	17.6	17.6	12.6		3.8	
	N-メチル-2-メチルプロピルアミン														2.5	
	ポリイソシアネート														1.3	
	ポリイソシアネート														50.5	
	7-エポキシ					166.6	166.6	166.6	166.6	166.6	166.6	166.6	166.6	166.6		
過酸化ベンゾイル					1.26	0.76	0.25	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	0.63		
共重合体 (A2) の計算値 5 分後温度 (°C)	0/10	0/10	0/10	0/10	5/5	3/7	1/9	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/10
	Core/Shell 比 (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0102][Remains cement test method] It is lamination to a pure SUS sheet surface with a 2-kg roller about the adhesive tape removed from the mold-release characteristic coating agent coating film. It recorded in the unit of N/m by making into remains adhesive strength power of taking 20 minutes - the adhesive tape after 40 minutes to exfoliate at the rate of 300 mm/min at the angle of 180 degrees from a SUS sheet surface.

[Leveling sex test] After applying the blend liquid which consists of a mold-release characteristic coating agent, a cross linking agent, and a leveling agent using bar coater on the corona-discharge-treatment side of an OPP film and making it dry for 3 minutes at 110 **, **** of the release agent on a film was observed by viewing.

[0103]As opposed to 8 g of the water dispersion (e) obtained in example 10 Example 1, A 0.8-g silane coupling agent (product KBM[made from Shin-etsu Chemicals]-403) and the fluorochemical surfactant [the megger fuck F-177 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)] which has a 0.12-g perfluoroalkyl group are blended, By diluting blend liquid with 92 g of ion exchange water, the mold-release characteristic coating agent made into the purpose was adjusted. This blend liquid was made to apply to the corona-discharge-treatment side of an OPP film using bar coating-machine No.8, and the appropriate back dried for 3 minutes at 110 **. Measurement of leveling nature, the peeling performance examination, and the remains cement test were done, and the result was summarized in Table 2. Use] was stuck for NO.31E of Make [NITTO DENKO / of 25 mm width / rubber system adhesive tape □ to the corona-discharge-treatment side of the OPP film of non-coating by pressure, and the result when exfoliation power and remains adhesive strength were measured was summarized in Table 2 as a blank value.

[0104]

[Table 2]

【表2】

水分散体液	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	フランク
b	8									3.2 4.8	3.2	3.2	3.2	3.2	
c		8													
f			8												
g				8							4.8				
h															
i						8						4.8			
j							8						4.8		
k								8							
l									8						
m														4.8	
KBM-403	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
F-177	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	
水	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	
レベルンダ性	fair	fair	fair	fair	fair	fair	fair	fair	fair	good	good	good	good	good	
剥離力 [N/m]															
常態	50	70	30	180	140	40	60	130	60	80	70	100	30	40	320
[24hr at room temp]															
I-ジ'ン'ダ処理後	150	160	80	210	180	140	160	170	170	100	120	160	160	160	310
[48hr at 65°C, 85%]															
残留接着力 [N/m]															
常態	210	210	190	190	230	220	210	180	190	220	240	250	230	260	240
[24hr at room temp]															
I-ジ'ン'ダ処理後	170	190	180	180	210	180	170	220	230	220	260	240	280	230	240
[48hr at 65°C, 85%]															

[0105]As opposed to 8 g of water dispersion (e) – (m) obtained in Examples 2–9 as well as 11 to example 18 Example 1, The mold-release characteristic coating agent made into the purpose was adjusted by blending a 0.8-g silane coupling agent and the fluorochemical surfactant which has a 0.12-g perfluoroalkyl group, and diluting blend liquid with 92 g of ion exchange water. Measurement of leveling nature, the peeling performance examination, and the remains cement

test were done, and the result was summarized in Table 2.

[0106] Like 19 to example 23 Example 10, 3.2 g of the water dispersion (e) and the water dispersion (b) obtained in the synthetic example 2 to 4.8 g of (j) - (m) which were obtained in Examples 1, 6-9 was blended, and 8 g of blend liquid was obtained on the whole. The mold-release characteristic coating agent made into the purpose was adjusted by blending a 0.8-g silane coupling agent and the fluorochemical surfactant which has a 0.12-g perfluoroalkyl group, and diluting blend liquid with 92 g of ion exchange water. Measurement of leveling nature, the peeling performance examination, and the remains cement test were done, and the result was summarized in Table 2.

[0107] As opposed to 8 g of the water dispersion (a) obtained in the synthetic examples 1 and 3 like three to comparative example 4 Example 10, and (c), The mold-release characteristic coating agent made into the purpose was adjusted by blending a 0.8-g silane coupling agent and the fluorochemical surfactant which has a 0.12-g perfluoroalkyl group, and diluting blend liquid with 92 g of ion exchange water. Measurement of leveling nature, the peeling performance examination, and the remains cement test were done, and the result was summarized in Table 3.

[0108]

[Table 3]

[表3]

水分散体液	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	ブランク
a	8				
c		8			
g					
h					
n			8		
o				8	
KBM-403	0.8	0.8	0.8		
F-177	0.12	0.12	0.12	0.12	
水	92	92	92	92	
レベリング性	fair	fair	poor	fair	
剥離力 [N/m]					
常態	20	30	20	30	320
[24hr at room temp]					
イソソグ処理後	30	100	220	180	310
[48hr at 65°C, 85%]					
残留接着力 [N/m]					
常態	150	190	170	80	240
[24hr at room temp]					
イソソグ処理後	190	30	180	130	240
[48hr at 65°C, 85%]					

[0109] As opposed to 8 g of the water dispersion (n) obtained by the comparative examples 1 and 2 as well as five to comparative example 6 Example 10, and (o), By making a 0.8-g silane coupling agent and the fluorochemical surfactant which has a 0.12-g perfluoroalkyl group blend, the mold-release characteristic coating agent made into the purpose was prepared. Measurement of leveling nature, the peeling performance examination, and the remains cement test were done, and the result was summarized in Table 3.

[0110]

[Effect of the Invention] The mixture of the aqueous compound pitch powder object of this invention and an aqueous compound pitch powder object, and the water dispersing element of water dispersion polyurethane resin, When coating is carried out as an aqueous remover and an aqueous release agent, the adhesive power of a binder is not affected with moderate exfoliation power, and the coating thing in which change of exfoliation power is small and after a mothball cannot be easily influenced by the adhesive power of a binder is obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349774

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 51/08		C 0 8 L 51/08
C 0 8 F 283/00		C 0 8 F 283/00
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04
C 0 9 D 151/08		C 0 9 D 151/08
175/04		175/04
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平10-160488	(71) 出願人 000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成10年(1998)6月9日	(72) 発明者 田中 寿計 大阪府泉大津市条南町4-17 (72) 発明者 鈴木 保之 大阪府和泉市いぶき野2-23-9 (74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性複合樹脂分散体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】適度な剥離力をもちかつ粘着剤の粘着力に影響を及ぼさず、長期保存後も剥離力の変化が小さく粘着剤の粘着力の影響を受けにくい塗工物が得られる水系剥離剤および水系離型剤を提供する。

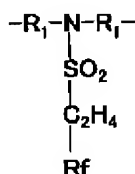
【解決手段】パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコーン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂(A1)とエチレン性不飽和単量体の共重合体(A2)からなり、コア/シェル構造を有することを特徴とする水性複合樹脂分散体(A)に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂(A1)とエチレン性不飽和単量体の共重合体(A2)からなり、コア/シェル構造を有することを特徴とする水性複合樹脂分散体(A)。

【請求項2】水分散性ポリウレタン樹脂(A1)のパーフルオロアルキル基含有セグメントが、下式で表される構造を有し、

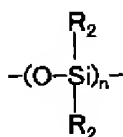
【化1】



(但し、Rfは炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル基を表し、R1は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

シリコン含有セグメントが、下式で表される構造を有することを特徴とする請求項1記載の水性複合樹脂分散体(A)。

【化2】



(但し、R2は1～12個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)

【請求項3】エチレン性不飽和単量体の共重合体(A2)のガラス転移点温度が40℃以上であることを特徴とする請求項1記載の水性複合樹脂分散体(A)。

【請求項4】水分散性ポリウレタン樹脂(A1)とエチレン性不飽和単量体の共重合体(A2)のシェル/コア比が3/7～8/2である請求項1記載の水性複合樹脂分散体(A)。

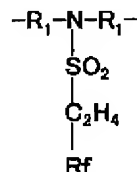
【請求項5】パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂(A1)の存在下、エチレン性不飽和単量体を滴下重合せしめることを特徴とする水性複合樹脂分散体(A)の樹脂製造方法。

【請求項6】パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂(A1)とエチレン性不飽和単量体の共重合体(A2)からなり、コア/シェル構造を有することを特徴とする水性複合樹脂分散体(A)とパーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水

基とする水分散性ポリウレタン樹脂(B)からなる水性樹脂分散体の混合物。

【請求項7】水分散性ポリウレタン樹脂(B)のパーフルオロアルキル基含有セグメントが、下式で表される構造を有し、

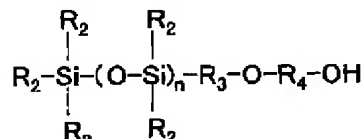
【化3】



(但し、Rfは炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル基を表し、R1は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

シリコン含有セグメントが、下式で表される1個の活性水素を有するポリシロキサンに反応により得られることを特徴とする請求項6記載の水性樹脂分散体の混合物(C)。

【化4】



(但し、R2、R3、R4は1～12個の炭素原子を有するアルキル基を表す)。

【請求項8】水性複合樹脂分散体(A)と水分散性ポリウレタン樹脂(B)の混合比が50/50～100/0である請求項6記載の水性樹脂分散体の混合物(C)。

【請求項9】請求項1～4記載の水性複合樹脂分散体(A)、または請求項6～7記載の水性樹脂分散体の混合物(C)、および水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤を含有することを特徴とする水性剥離剤および水性離型剤。

【請求項10】請求項1～4記載の水性複合樹脂分散体(A)、または請求項6～7記載の水性樹脂分散体の混合物(C)、および水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤を含有することを特徴とする水性剥離剤および水性離型剤を塗工した塗工物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はパーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂とエチレン性不飽和単量体の共重合体からなり、コア/シェル構造を有することを特徴とする水性複合樹脂分散体およびその製造方法、およびパーフルオロアル

キル基含有セグメント、シリコーン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂とエチレン性不飽和単量体の共重合体からなり、コア/シェル構造を有することを特徴とする水性複合樹脂分散体とパーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコーン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂からなる水性樹脂分散体の混合物に関する。さらに本発明は水性複合樹脂分散体、または水性樹脂分散体の混合物、および水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤を含有することを特徴とする水性剥離剤および水性離型剤、ならびに塗工方法、塗工物に関する。剥離性ならびに離型性を付与するという極めて実用性の高いコート剤と、該コート剤の塗工方法、ならびに表面に剥離性ならびに離型性を有する塗工物とを提供するというものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、粘着剤用の離型剤やテープ用の背面剥離剤としてはシリコーン系の離型剤や剥離剤が多く使用されている。これらシリコーン系の離型剤や剥離剤は、紫外線硬化やEB硬化、加熱硬化により基材表面で縮合反応や付加反応により硬化する縮合型や付加型のものと、反応性官能基含有シリコーンを構成成分とする共重合体に大きく分類される。これらのうち、反応性官能基含有シリコーンを構成成分とする共重合体は溶剤系の材料と水系の材料に大別することができる。溶剤系の材料として、ラジカル開始剤の存在下に、ポリフルオロアルキルビニル単量体、シリコーン系ビニル単量体、共重合可能なビニル単量体の共重合体を主剤としてなる組成物（特開昭61-228078号公報）などが使用されている。また水系の材料としては、ポリウレタン及びポリウレア系の材料としてパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体、および／またはポリジメチルシロキサン基含有エチレン性不飽和単量体、およびこれらの単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体の共重合体が、シリコーンおよびカルボキシレート等の親水基含有の水分散性ポリウレタンにより水分散されたコアシェル構造を有する水性樹脂水分散体（特開平9-316288号公報）、ポリシロキサンセグメント、ペンダントフルオロケミカルセグメント、ペンダント高級アルキルセグメントなどの疎水性セグメントを有するスルホ基含有の水分散性ポリウレタンまたは水分散性ポリウレア（特開平8-239439号公報）、ポリシロキサンジオール、酸ジオール及びその他のポリオールとポリイソシアネートを構成成分とする水性ポリウレタン（特開平5-25239号公報）、ペルフルオル脂肪族基を含有する変性水性ポリウレタン（特開平1-225618号公報）などが知られている。また、ビニル共重合体としてシリコーン系マクロモノマーを構成成分とするエマルジョンが知られている（特開平1-318027号公

報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】粘着剤用の離型剤やテープ用の背面剥離剤は、適度な剥離力を提供しかつ粘着剤の粘着力に影響を及ぼさないことが必要とされる。また、これらの製品が製造後長期保管される場合が多々あるため、長期保存後も剥離力の変化が小さく粘着剤の粘着力も影響を受けないことが必要とされる。溶剤系の離型剤や剥離剤はこれらの機能に優れたものの大気汚染、現場作業環境の改善、安全性等の観点から、有機溶剤型樹脂から水性型樹脂への変更が求められてきている。そこで、シリコーン系の材料についても水性型樹脂の開発を目的として上掲したようなシリコーン系エマルジョン（特開平1-318027号公報）、あるいは水分散性ポリウレタン（特開平8-239439号公報）、（特開平5-25239号公報）、あるいは水性複合樹脂分散体（特開平9-316288号公報）が提案されている。しかしながら、これらの方法では離型剤や剥離剤の基材密着力が充分得られないために、粘着剤により基材より剥がれこれが粘着剤の残留接着力が低下するという問題があった。また、反応性共重合体の原料として用いられる反応性シリコーンの反応性が充分でないためや、反応基を持たないシリコーンオイルの含有により残留接着力が低下するという問題があった。さらに、長期保存後の剥離力も大きく変化するという問題があった。

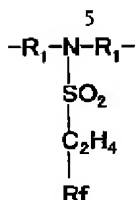
【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述したような従来技術における種々の欠点の存在に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、特定の官能基を有する水分散性ポリウレタン樹脂とエチレン性不飽和単量体の共重合体からなり、コア/シェル構造を有する水性樹脂複合分散体、またこの水性複合樹脂分散体と特定の官能基を有する水分散性ポリウレタン樹脂からなる水性樹脂分散体の混合物が剥離機能ならびに離型機能、すなわち適度な剥離力を提供しかつ粘着剤の粘着力に影響を及ぼさないことや、長期保存後も剥離力の変化が小さく粘着剤の粘着力も影響を受けないことを見出すに及んで、ここに本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、[I]本発明は、パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコーン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂(A1)とエチレン性不飽和単量体の共重合体からなり、コア/シェル構造を有することからなる水性複合樹脂分散体ならびにその製造方法を提供しようとするものであり、また[II]本発明は、水分散性ポリウレタン樹脂のパーフルオロアルキル基含有セグメントが次のような一般式

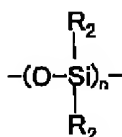
【0006】

【化5】



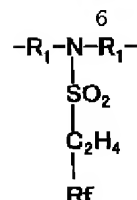
【0007】（但し、Rfは炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル基を表し、R1は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。）で示されるパーフルオロアルキル基含有セグメントであることと、シリコン含有セグメントが次のような一般式

【0008】
【化6】



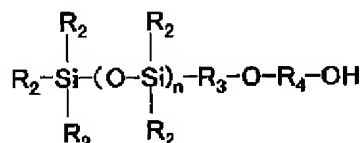
【0009】（但し、R2は1～12個の炭素原子を有するアルキル基を表す。）で示されるシリコン含有セグメントである上記【I】記載の水性複合樹脂分散体（A）を提供するものであり、さらに【III】本発明は、エチレン性不飽和単量体の共重合体（A2）のガラス転移点温度が40℃以上である上記【I】記載の水性複合樹脂分散体（A）を提供するものであり、【IV】本発明は、水分散性ポリウレタン樹脂（A1）とエチレン性不飽和単量体の共重合体（A2）のシェル／コア比が3／7～8／2である上記【I】記載の水性複合樹脂分散体（A）を提供するものであり、また【V】本発明は、パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂（A1）の存在下、エチレン性不飽和単量体を滴下重合せしめることを特徴とする水性複合樹脂分散体（A）の樹脂製造方法を提供しようとするものであり、さらに【VI】本発明は、パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂（A1）とエチレン性不飽和単量体の共重合体（A2）からなり、コア／シェル構造を有することを特徴とする水性複合樹脂分散体（A）とパーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂（B）からなる水性樹脂分散体の混合物（C）を提供しようとするものであり、【VII】本発明は、水分散性ポリウレタン樹脂（B）のパーフルオロアルキル基含有セグメントが次のような一般式

【0010】
【化7】



【0011】（但し、Rfは炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル基を表し、R1は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。）を示すパーフルオロアルキル基含有セグメントであり、シリコン含有セグメントが次のような一般式

【0012】
【化8】



【0013】（但し、R2、R3、R4は1～12個の炭素原子を有するアルキル基を表す。）で表される1個の活性水素を有するポリシロキサンとの反応により得られるものであり、【VIII】本発明は、水性複合樹脂分散体（A）と水分散性ポリウレタン樹脂（B）の混合比が50／50～100／0である水性樹脂分散体の混合物（C）を提供しようとするものであり、または水性複合樹脂分散体（A）、または水性樹脂分散体の混合物（C）を提供しようとするものであり、また【IX】本発明は、上記【I】～【IV】記載の水性複合樹脂分散体（A）、または上記【VI】～【VII】記載の水性樹脂分散体の混合物（C）、および水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤を含有することを特徴とする水性剥離剤および水性離型剤を提供するものであり、また【X】本発明は、上記【I】～【IV】記載の水性複合樹脂分散体（A）または上記【VI】～【VII】記載の水性樹脂分散体の混合物（C）、および水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤を含有することからなる水性剥離剤および水性離型剤を塗工した塗工物を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の水性複合樹脂分散体（A）のシェルとなる水分散性ポリウレタン樹脂（A1）は分子中にパーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコン含有セグメントを有し、カルボキシル基を親水基とする形の水分散性ポリウレタン樹脂であれば、特に限定するものではなく、たとえば分子中にイソシアネート基と反応し得る1個以上の活性水素を有するパーフルオロアルキル基含有の化合物、活性水素を有するシリコン含有の化合物、活性水素を有するカルボキシル基含有の化合物、およびその他の活性水素含有化合物を使用す

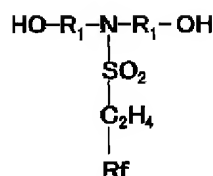
ることにより得ることができる。

【0015】こうした、活性水素を有するパーフルオロアルキル基含有の化合物として特に代表的なものを例示するならば下記次のような一般式で示される化合物である。

F-1:

【0016】

【化9】

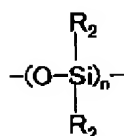


【0017】(但し、Rfは炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル基を表し、R1は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

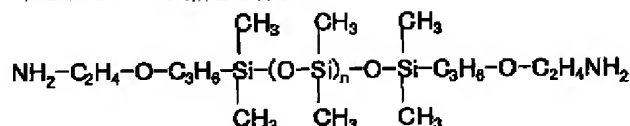
次いで、上記した活性水素を有するシリコン含有の化合物としては、次のような一般式

【0018】

【化10】



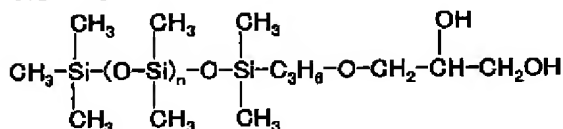
【0019】(但し、R2は1～12個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)で示されるような構造を有す*



【0026】S-5:

【0027】

【化15】

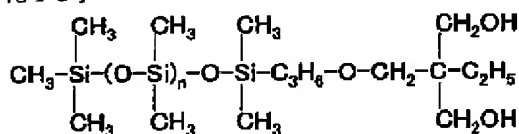


【0028】(n=1～150)

S-6:

【0029】

【化16】

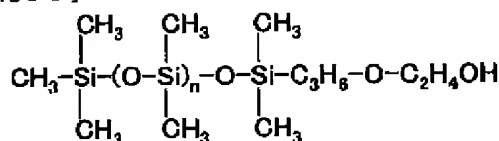


*る、いわゆる活性水素を有するオルガノシロキサンである。ここにおいて、斯かる活性水素を有するオルガノシロキサンとして次のような化合物などが例示される。

S-1:

【0020】

【化11】

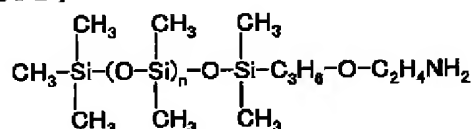


【0021】(n=1～150)

S-2

【0022】

【化12】



【0023】(n=1～150)

S-3:

【0024】

【化13】(n=1～150)

S-4:

【0025】

【化14】

【0030】(n=1～150)

次いで、活性水素を有するカルボキシル基含有の化合物としては、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸等のカルボン酸含有化合物及びこれらの誘導体又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられ、これらは単独で、もしくはこれらを組み合わせて使用される。カルボキシル基の含有量は、最終的に得られる水分散性ポリウレタン100重量部当たり0.5～5%であり、これより少ない場合は安定な水分散性ポリウレタンの水分散体が得られず、またこれより多い場合は水分散体の粘度が極端に大きくなり取り扱うことが不可能になる。

【0031】その他の活性水素含有化合物としては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリ

オール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール等が挙げられる。

【0032】ポリエステルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300～6,000）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等のグリコール成分と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-（2-ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルが挙げられる。その他にε-カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステル及びこれらの共重合ポリエステルも使用することができる。

【0033】ポリエーテルとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、しょ糖、アコニット糖、トリメリット酸、ヘミメリット酸、磷酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1,2,3-プロパントリチオール等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したものが挙げられる。

【0034】ポリカーボネートポリオールとしては、例

えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール等のグリコールとジフェニルカーボネート、ホスゲンとの反応によって得られる化合物が挙げられる。

【0035】上記した活性水素を有する化合物と反応せしめるために用いられる、ポリイソシアネートとしては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられ、これらを1種又は2種以上混合して用いられる。

【0036】本発明に係る水分散性ポリウレタン樹脂(A1)は、上記原料を用いて従来公知の方法で製造される。例えば、前記ポリイソシアネートと活性水素含有化合物を、イソシアネート基と活性水素基の当量比を、0.8/1～1.2/1、好ましくは0.9/1～1.1/1の比率で、温度を20～120℃、好ましくは30～100℃にて反応させる。これらの反応は有機溶剤にておこなうことが可能であり、かかる有機溶剤はとくに限定されないが、メチルエチルケトンが特に好ましい。

【0037】次いで、ポリウレタンを水分散性にするに充分な量、すなわち従来技術で良く知られているように親水基を実質的に中和する量の中和剤を混合物に加える。すなわち、中和剤を親水基1当量当たり約65～100%で添加する。親水基が約80%以上中和するまで中和剤を添加するのが好ましい。

【0038】親水基を中和する際の中和剤としては、例えばアンモニア等の揮発性塩基、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類、または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基が挙げられる。このなかで、アンモニアが特

に好ましい。

【0039】ポリウレタンを水分散化する方法としては、従来技術のよく知られた方法を用いて水に分散させることが可能である。そのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、① ポリウレタンをかきまぜながら、水を滴下する方法、② ポリウレタンをかきまぜながら、水を分割添加する方法、③ もしくは、水を激しく攪拌しながら、ポリウレタン溶液を少量ずつ添加する方法などである。

【0040】これらの方法のうちでも、高度な安定性を有する水分散体を得るためには上記②なる分割添加が好ましい。このとき、1回に添加する水の量はポリウレタンに対し、1/30～1/5が好ましく、添加した水がポリウレタンと均一に混合された後水を添加せしめることが好ましい。

【0041】本発明の水性複合樹脂分散体(A)のコアとなるエチレン性不飽和単量体の共重合体(A2)を構成するエチレン性単量体と特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、例えばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i s o -ブチル(メタ)アクリレート、t e r t -ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、i s o -ステアシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、メチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、3-クロロ-2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート等の単量体が挙げられる。

【0042】更に、架橋性のエチレン性不飽和単量体を使用することができる。架橋性のエチレン性不飽和単量体としては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、ジアセトンアクリルアミド、あるいはアセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルクロトナート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アセトアセトキシプロピルメタクリレート、アセトアセトキシプロピルクロトナート、2-シアノアセトアセトキシエチルメタクリレート、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミド、アセト

酢酸アリル、アセト酢酸ビニルなどのアセトアセチル基含有エチレン性不飽和単量体が挙げられる。また、ポリウレタンの主鎖を有するポリウレタンアクリレート、エポキシ樹脂を骨格とするエポキシアクリレートなどが挙げられる。

【0043】これらのエチレン性不飽和単量体はエチレン性不飽和単量体の共重合体(A2)のガラス転移温度が40℃以上になるように組み合わせて反応せしめることが好ましい。このとき、ガラス転移温度は、それぞれのエチレン性不飽和単量体のホモポリマーのガラス転移温度を用いて計算される計算値を、ガラス転移温度として用いる。ガラス転移温度が40℃未満では剥離力が重剥離となり、また長期保存後の剥離力の経時変化も大きくなる原因となるため好ましくない。

【0044】水性複合樹脂分散体(A)のシェル/コア比は重量比で3/7～8/2であることが好ましい。水分散性ポリウレタン樹脂の使用量が8/2を超える場合には、エチレン性不飽和単量体の共重合体が機能を十分発揮しないので、好ましくない。また、水分散性ポリウレタンの使用量が3/7未満の場合には安定な水性複合樹脂分散体を得ることが困難であるため好ましくない。

【0045】次に、本発明の水分散体の製造方法としては、特に制限されないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

① エチレン性不飽和単量体混合物の全量を、予め、水分散性ポリウレタン樹脂(A1)の存在する水性媒体中に混合し、重合開始剤によって重合せしめるというような方法であるとか、② エチレン性不飽和単量体混合物の全量を、予め、水分散性ポリウレタン樹脂(A1)の存在する水性媒体中に混合し、混合物を、たとえば、ホモジナイザーまたはマイクロフルイダイザーあるいはナノマイザーなどのような高剪断力を有する攪拌機や混合機などにより、水に分散せしめ、重合開始剤によって重合せしめるというような方法であるとか、③ エチレン性不飽和単量体混合物の一部を、パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコーン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂(A1)の水分散体に添加混合した後、重合開始剤により重合を開始し、残りのエチレン性不飽和単量体混合物を滴下重合せしめる方法などである。

これらの方法のうちでも、エチレン性不飽和単量体混合物の一部を、パーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコーン含有セグメントを含有し、カルボキシル基を親水基とする水分散性ポリウレタン樹脂(A1)の水分散体に添加混合した後、重合開始源により重合を開始し、残りのエチレン性不飽和単量体混合物を滴下重合せしめるという③なる方法によるのが、特に好ましい。

【0046】重合開始剤は、特に制限されないが、例えばアゾ化合物、有機過酸化物の如き各種重合開始剤、更には、紫外線あるいはγ線などの電離性放射線などが

採用され得る。

【0047】反応温度は、ポリウレタン／単量体混合物のラジカル重合は遊離基ラジカルを解離するのに充分な温度で行われる。好適な温度範囲は、50℃～80℃であり、60℃～75℃がより好ましい。

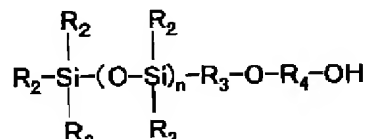
【0048】水性複合樹脂分散体(A)と混合して用いる水分散性ポリウレタン樹脂(B)は、分子中にパーフルオロアルキル基含有セグメント、シリコーン含有セグメントを有し、カルボキシル基を親水基とする形の水分散性ポリウレタン樹脂であり、シリコーン含有セグメントが、下式で表される1個の活性水素を有するポリシロキサン

の反応により得られる水分散性ポリウレタン樹脂

である。

【0049】

【化17】



【0050】(但し、R2、R3、R4は1～12個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)

ここにおいて、斯かる活性水素を有するオルガノシロキサンとして、上掲した化合物S-1が好ましい。

【0051】前記水分散性ポリウレタン樹脂(B)は、水性複合樹脂分散体(A)のシェルとなる水分散性ポリウレタン樹脂(A1)と同様、イソシアネート基と反応し得る1個以上の活性水素を有するパーフルオロアルキル基含有の化合物、上記活性水素を有するシリコーン含有の化合物、活性水素を有するカルボキシル基含有の化合物、およびその他の活性水素含有化合物を使用することにより得ることができ、シリコーン含有の化合物が制限されることを除けば水性複合樹脂分散体(A)のシェルとなる水分散性ポリウレタン樹脂(A1)を得るための化合物として上掲例示した化合物をそのまま用いることができる。さらに前記水分散性ポリウレタン樹脂(B)は、上掲例示した水性複合樹脂分散体のシェルとなる水分散性ポリウレタン樹脂(A1)の製造方法をそのまま用いることにより得ることができる。

【0052】水性複合樹脂分散体(A)と水分散性ポリウレタン樹脂(B)を混合し水性樹脂分散体の混合物(C)として用いる場合、水性複合樹脂分散体(A)と水分散性ポリウレタン樹脂(B)の混合比は50/50～100/0であることが望ましい。水分散性ポリウレタン樹脂(B)の使用量が50/50を超える場合には、水性複合樹脂分散体(A)が機能を十分発揮しないので、好ましくない。

【0053】以上のようにして得られる水性複合樹脂分散体(A)、または水性樹脂分散体の混合物(C)は水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解ある

いは分散可能なレベリング剤を混合することにより水性剥離剤および水性離型剤として利用し適用することができ。

【0054】本発明に係る水性複合樹脂分散体(A)、または水性樹脂分散体の混合物(B)を水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤と混合することにより水性剥離剤および水性離型剤として使用するに際して用いられる水に溶解あるいは分散可能な架橋剤としては、特に限定されるものではないけれども、それらのうちでも特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、2, 2-ビスヒドキシメチルプロパノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピネート]、ジフェニルメタン-ビス-4, 4-N, N'-エチレンウレア、ヘキサメチレン-ビス-ω, ω-N, N'-エチレンウレア、テトラメチレン-ビス-N, N'-エチレンウレア、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-テトラメチレン-ビス-N, N'-エチレンウレア、p-フェニレンビスエチレンウレア、m-トルイレン-ビス-N, N'-エチレンウレア、カルボニルビスアジリジンおよびこれらのメチル誘導体、2-(1-アジリジニル)エチル-メタクリレートおよびその共重合体などのアジリジン化合物。乳化剤によって、ポリイソシアネート化合物を水分散化せしめるという形の乳化剤分散型のポリイソシアネート、ポリオキシエチレン基などで代表されるような、いわゆる非イオン性親水性基を有するか、あるいは該非イオン性親水性基と疎水性基とを併せ有するという形の自己水分散性型のポリイソシアネート、ならびに、ポリオキシエチレン基などで代表されるような、いわゆる非イオン性親水性化合物と；炭素数が8以上なる高級アルコールなどで代表されるような、いわゆる疎水性化合物と、ポリイソシアネート化合物との反応生成物と；ポリイソシアネート化合物との混合物であるポリイソシアネート類縁体混合分散型などの水分散性ポリイソシアネート。さらには、ジシクロヘキシルカルボジミド、ジフェニルカルボジミドまたはジ- (ジイソプロピル) フェニルカルボジミドなどをはじめ、さらには、次の一般式で示されるような、いわゆるイソシアネート基含有のカルボジミド化合物(A)

【0055】

【化18】

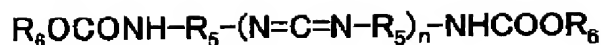


【0056】(ただし、式中のR5は芳香族または脂肪族の2価連結基を表す。)あるいは此等の化合物

(A)より誘導される、いわゆるイソシアネート基不含の、次の一般式

【0057】

【化19】



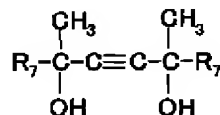
【0058】（ただし、式中のR5は芳香族または脂肪族の2価連結基を、また、R6はアルキル基、アラルキル基またはオキシアルキレン基を表わす。）で示されるような、親水性基不含または親水性基含有カルボジミド化合物（B）などのカルボジミド化合物。さらには、β-（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどのシランカップリング剤。さらにはオキサゾリン基をペンダントとして有する水溶性ポリマー、あるいは乳化剤によって、オキサゾリン基を有するポリマーを水分散化せしめた形の乳化剤分散型オキサゾリン基含有ポリマーなどに代表されるオキサゾリン基含有化合物などを架橋剤として使用することができる。

【0059】本発明に係る水性複合樹脂分散体（A）、または水性樹脂分散体の混合物（B）を水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤と混合することにより水性剥離剤および水性離型剤として使用するに際して用いられる水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤としては、特にアセチレングリコール、および／またはポリアルキレンオキシド基とパーフルオロアルキル基とを併用するフッ素系界面活性剤を用いるのが好ましい。

【0060】前記アセチレングリコールは次の一般式、

【0061】

【化20】

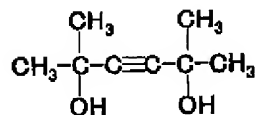


【0062】（但し、R7は炭素数1～8のアルキル基を表す。）で示され、特に代表的なもののみを例示すれば、

AS-1：

【0063】

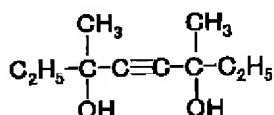
【化21】



【0064】AS-2：

【0065】

【化22】

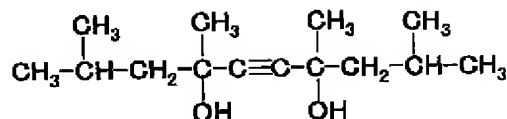


【0066】AS-3：

(B)

【0067】

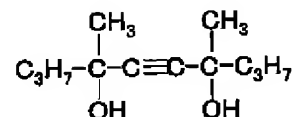
【化23】



10 【0068】AS-4：

【0069】

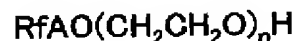
【化24】



【0070】などである。さらにポリアルキレンオキシド基とパーフルオロアルキル基とを併用するフッ素系界面活性剤としては、一般式

20 【0071】

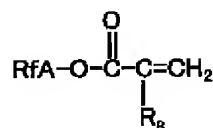
【化25】



【0072】〔但し、Rfは炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル基を表し、Aは-Q-、-CON(R1)-Q-、-SO2N(R1)-Q-、（但し、-Q-は炭素原子数1～10のアルキレン基、R1は炭素原子数1～4のアルキル基である。）を表し、nは5～40の整数である〕で示されるパーフルオロアルキル基含有ノニオン性界面活性剤または、一般式

30 【0073】

【化26】



【0074】〔但し、Rfは炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル基を表し、R8は-Hあるいは-C H3、Aは-Q-、-CON(R9)-Q-、-SO2N(R9)-Q-、（但し、-Q-は炭素原子数1～10のアルキレン基、R9は炭素原子数1～4のアルキル基である。）を表す〕で示されるパーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートと一般式

【0075】

【化27】



50 【0076】（但し、R10は-Hあるいは-C H3、

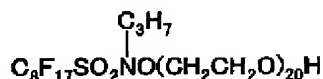
17

R11は-Hあるいは炭素数1～4までのアルキル基、アクリロイル基、またはメタクロイル基を表し、nは1～100の整数である)で示されるポリオキシエチレンモノまたはジ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレンモノまたはジ(メタ)アクリレートまたはポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノまたはジ(メタ)アクリレートを主構成単位とする共重合体より成るパーフルオロアルキル基含有ノニオン性界面活性剤である。特に代表的なもののみを例示するとどめれば、

FS-1:

【0077】

【化28】



【0078】FS-2:

【0079】

【化29】

*



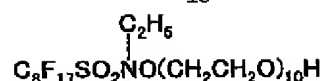
【0086】(ただし、 $n+o=30$ 、 $m=30$ である)との重量比20/80の共重合体などである。これらは、必要に応じて水溶性溶剤に溶解あるいは水分散体として使用することができるが、当該化合物としては、それ自体が水溶性ないしは水分散性を有するものであるということが望ましい。

【0087】本発明に係る水性複合樹脂分散体(A)、または水性樹脂分散体の混合物(B)を水に溶解あるいは分散可能な架橋剤、および水に溶解あるいは分散可能なレベリング剤と混合することにより水性剥離剤および水性離型剤として使用するに際して用いられる被塗物基材として特に代表的なもののみを例示するとどめるならば、ポリエチレンテレフタレート・フィルム、ポリエチレンナフタレート・フィルムなどのポリエステルフィルム、ポリプロピレン・フィルム、ポリエチレン・フィルムなどのポリオレフィンフィルム、ポリスチレン・フィルム、ポリ塩化ビニル・フィルム、ポリ塩化ビニリデン・フィルム、またはポパール・フィルムなどで代表されるような種々の合成フィルム類;アルミニウムなどの金属類;一般紙または情報記録紙などで代表されるような紙類;またはそれら合成フィルム、金属、紙を基材とした粘着テープ類などである。

【0088】また、本発明に係る水系剥離剤および水系離型剤の塗工方法としては、基材の種類に応じて、任意の方法が適用可能であるが、そうした塗工方法として特に代表的な方法を例示するとどめれば、浸漬塗布法、ロールコート、グラビアコートまたは刷毛塗りなどである。

18

*



【0080】FS-3:

【0081】

【化30】



【0082】FS-4:

10 【0083】

【化31】

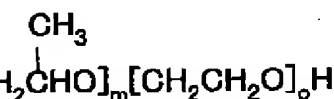


【0084】と

【0085】

【化32】

*



【0089】本発明に係る水系剥離剤および水系離型剤が処理された基材は、通常の場合、当該水系剥離剤および水系離型剤を硬化させて皮膜を形成せしめることによって、容易に得られる。こうした硬化の条件は、基材の耐熱性や水性複合樹脂分散体(A)、または水性樹脂分散体の混合物(B)の皮膜形成温度に応じて、適宜、変更され得る。

【0090】通常の場合、水性複合樹脂分散体(A)、または水性樹脂分散体の混合物(B)の皮膜形成温度から、基材の耐熱温度までの範囲内で、硬化を実施することが望ましい。具体的には、室温より180℃程度の温度が適切であり、より好ましくは100～180℃なる範囲内であり、また、硬化時間の方は、皮膜の膜厚に応じて変更され得るが、具体的には、数秒間から1時間程度が適切である。

【0091】

【実施例】つぎに、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、部および%は特に断わりのない限りはすべて重量基準であるものとする。また、用いた単量体は、上記発明の詳細な説明に示した呼称をそのまま使用した。

【0092】合成例1

温度計、攪拌装置、還流冷却管を備えた4ツ口フラスコに、先ずエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/テレフタル酸/イソフタル酸/アジピン酸を反応させて得られたポリエステル(OH価91)(58.3g)、シリコンS-3(25.0g)、およびパーフルオロアルキル基含有有機ジオールF-1(88.6

50

g) をメチルエチルケトン (204 g) に加え充分攪拌した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート (60.4 g) を加え、75℃に加熱し、この温度で3時間反応させた。次いで、この溶液を55℃以下に冷却した後、ジメチロールプロピオン酸 (18.6 g) を投入し15時間反応させて水分散性を有するポリウレタン溶液が得られた。5%アンモニア水溶液 (47.2 g) を添加し0.5時間、55℃で保った後、水 (703 g) を50 g ずつ分割し1時間かけて添加し、均一な水分散液を得た。得られた水分散液をナスフラスコに移し、ロータリ

【0093】合成例2~4

例1の方法に従って、表1に示す配合表に示す原料を用い、固形分25%の安定な水分散液 (b) ~ (d) を1000 g 得た。

【0094】実施例1

温度計、攪拌装置、還流冷却管、滴下装置、窒素置換された4ツ口フラスコに例1で得られた水分散液 (a)

(1000 g)、および水 (250 g) を添加した。次いでこれとは別の2つのビーカー内においてメチルメタクリレート (29.4 g)、イソブチルアクリレート (17.0 g)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (3.6 g)、アセトン166 gの混合溶液 (I液)、およびメチルメタクリレート (117.4 g)、イソブチルアクリレート (68.0 g)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (14.0 g) の混合溶液 (II液) を調節した。II液を四ツ口フラスコに移し充分攪拌した後、65℃まで昇温させた。過硫酸アンモニウム (0.76 g) を添加し重合反応を開始した後、II液を2時間かけて滴下した。II液の滴下終了1時間後過硫酸アンモニウム (0.50 g) を添加し、さらに重合反応を5時間継続させた。得られた水分散液をナスフラスコに移し、ロータリエバポレータを用い、55℃、50 kPa の条件で脱溶剤し、固形分25%の安定な水分散液 (e) を2000 g 得た。メチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体の計算ガラス転移温度は約50℃であった。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEM-200CX、日本電子(株)) 観察により得られた水分散体がコア/シェル構造になっていることを確認した。

【0095】実施例2~9

4ツ口フラスコに添加する水分散液を (b) ~ (d) に変えたことを除き例3の方法に従って、表1に示す配合表に示す原料を用い、固形分25%の安定な水分散液 (f) ~ (m) を2000 g 得た。

【0096】比較例1

温度計、攪拌装置、還流冷却管を備えた4ツ口フラスコに、先ずエチレングリコール/ネオペンチルグリコール

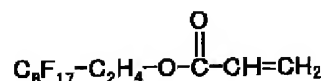
／テレフタル酸／イソフタル酸／アジピン酸を反応させて得られたポリエステル (OH価91) (79.2 g)、およびシリコンS-1 (12.5 g) をメチルエチルケトン (102 g) に加え充分攪拌した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート (26.7 g) を加え、75℃に加熱し、この温度で3時間反応させた。次いで、この溶液を55℃以下に冷却した後、ジメチロールプロピオン酸 (9.31 g) を投入し15時間反応させて水分散性を有するポリウレタン溶液が得られた。下記化学式で示されるパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体FM-1 (87.5 g)、メチルメタクリレート (18.8 g)、2-ヒドロキシエチルメタ

クリレート (3.8 g)、下記化学式で示されるポリジメチルシロキサン基含有エチレン性不飽和単量体S-7 (12.5 g)、N-メチロールアクリルアミド (2.5 g)、ラウリルメルカプタン (1.3 g) の単量体混合物をメチルエチルケトン (100 g) に溶解させポリウレタン溶液に添加し溶解させた。5%アンモニア水溶液 (23.6 g) を添加し0.5時間、55℃で保った後、水 (703 g) を50 g ずつ分割し1時間かけて添加し、均一な水分散液を得た。水分散液を70℃まで昇温して攪拌しながら過硫酸アンモニウム (0.63 g) を加えて6時間重合反応を行った。得られた水分散液をナスフラスコに移し、ロータリエバポレータを用い、55℃、50 kPa の条件で脱溶剤し、固形分25%の安定な水分散液 (n) を1000 g 得た。

FM-1

【0097】

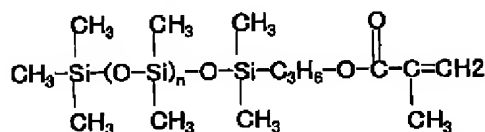
【化33】



【0098】S-6

【0099】

【化34】



【0100】比較例2

温度計、攪拌装置、還流冷却管を備えた4ツ口フラスコに、先ずジメチル-5-スルホイソフタル酸ナトリウム／ネオペンチルグリコールから調製したラクトン化スルホ有機ジオール (190.2 g) をメチルエチルケトン (204 g) に加え充分攪拌した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート (33.6 g) を加え、75℃に加熱し、この温度で3時間反応させた。次いで、この溶液を65℃以下に冷却した後、シリコンS-2 (26.1 g) を投入し15時間反応させて水分散性を有するポ

リウレタン溶液が得られた。水(750g)を50gずつ分割し1時間かけて添加し、均一な水分散液を得た。得られた水分散液をナスフラスコに移し、ロータリエバポレータを用い、55℃、360mmHgの条件で脱溶剤し、固形分25%の安定な水分散液(o)を1000g得た。上記で得られた水分散液(e)～(o)について、剥離特性、残留接着性能、レベリング性の試験を行った。

〔試験方法〕

〔剥離性能試験法〕二軸延伸ポリプロピレン(以後、OPPともいう。)製フィルムのコロナ放電処理面の上に形成された離型性コート剤塗布面に、25mm巾のゴム系粘着テープ〔日東電工(株)製のNO.31Eを使用〕を、2kgのゴムローラーで貼り合わせた。本粘着

テープ/離型性コート剤塗布フィルム試験片を、25℃で、24時間のあいだ保存したのち、離型性コート剤塗布フィルムから粘着テープを180度の角度で300mm/minの速度で剥離するのに要する力を常態剥離力としてN/mの単位で記録した。また、本粘着テープ/離型性コート剤塗布フィルム試験片を70℃、95%RHという条件下に、2日間のあいだ保存したのち離型性コート剤塗布フィルムから粘着テープを180度の角度で300mm/minの速度で剥離するのに要する力をエージング処理後剥離力としてN/mの単位で記録した。

【0101】

〔表1〕

【表1】

	水分散体															
	主成分組成(A1 or B)原料															
Shell	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	
	58.3	73.6	116.3	116.3	58.3	58.3	58.3	58.3	73.6	116.3	116.3	116.3	116.3	87.8	190.2	
Core	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	12.5	26.1	
	88.6	75.8	57.2	57.2	88.6	88.6	88.6	88.6	75.8	57.2	57.2	57.2	57.2	9.31	33.6	
	18.6	18.6	11.2	11.2	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	11.2	11.2	11.2	11.2	26.7	33.6	
	60.4	59.4	51.2	51.2	60.4	60.4	60.4	60.4	59.4	51.2	51.2	51.2	51.2	102	204	
	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204	23.6	750	
	47.2	47.2	28.4	28.4	47.2	47.2	47.2	47.2	47.2	28.4	28.4	28.4	28.4	722	722	
	703	703	703	722	703	703	703	703	703	722	703	722	722	703	750	
Core																
共通成分(A2)の計算 乾燥温度 (°C)																
Core/Shell 比 (-)																
	0/10	0/10	0/10	0/10	5/5	3/7	1/9	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/10	

【0102】〔残留接着試験法〕離型性コート剤塗布フィルムから剥がした粘着テープを2kgのローラーで清浄なSUS板表面に貼り合せ。20分～40分後粘着テープをSUS板表面から180度の角度で300mm/minの速度で剥離するのに要する力を残留接着力とし

てN/mの単位で記録した。

〔レベリング性試験〕OPPフィルムのコロナ放電処理面の上に離型性コート剤、架橋剤、レベリング剤からなる配合液をバーコータを用い塗布し、110℃で3分間乾燥せしめた後、目視によりフィルム上における離型剤

の塗れを観察した。

【0103】実施例10

実施例1で得られた水分散液(e)の8gに対して、

0.8gのシランカップリング剤(信越化学(株)製KBM-403)と0.12gのパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤[メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製)]を配合し、配合液を92gのイオン交換水で希釈することによって、目的とする離型性コート剤を調整した。この配合液をバーコーターNo. 8を用いてOPPフィルムのコロナ放電処

理面に塗布せしめ、しかるのち、110℃で、3分間のあいだ乾燥した。レベリング性の測定、剥離性能試験および残留接着試験を行い結果を表2にまとめた。表2には、25mm巾のゴム系粘着テープ[日東電工(株)製のNO. 31Eを使用]を未塗工のOPPフィルムのコロナ放電処理面に圧着し、剥離力および残留接着力を測定したときの結果をブランク値としてまとめた。

【0104】

【表2】

【表2】

水分散液	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	ブラシク
b	8									3.2	3.2	3.2	3.2		
e		8								4.8					
f			8												
g				8											
h					8										
i						8									
j							8								
k								8							
l									8						
m											4.8	4.8	4.8		
KBM-403	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		
F-177	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12		
水	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92		
レベリング性	fair	fair	fair	fair	fair	fair	fair	fair	fair	good	good	good	good	good	
剥離力 [N/m]															
常態	50	70	30	180	140	40	60	130	60	80	70	100	30	40	320
[24hr at room temp]															
イ-ジ'グ'処理後															
[48hr at 85°C, 85%]															
残留接着力 [N/m]															
常態	150	160	80	210	180	140	160	170	170	100	120	160	160	160	310
[24hr at room temp]															
イ-ジ'グ'処理後															
[48hr at 85°C, 85%]															
剥離力 [N/m]															
常態	210	210	190	190	230	220	210	180	190	220	240	250	230	260	240
[24hr at room temp]															
イ-ジ'グ'処理後															
[48hr at 85°C, 85%]															

【0105】実施例11～18

実施例1と同様にして、実施例2～9で得られた、水分散液(e)～(m)の8gに対して、0.8gのシランカップリング剤と0.12gのパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤を配合し、配合液を92gの

イオン交換水で希釈することによって、目的とする離型性コート剤を調整した。レベリング性の測定、剥離性能試験および残留接着試験を行い結果を表2にまとめた。

【0106】実施例19～23

実施例10と同様にして、実施例1、6～9で得られ

た、水分散液(e)、(j)～(m)の4.8gに対して、合成例2で得られた水分散液(b)の3.2gを配合し全体で8gの配合液を得た。0.8gのシランカップリング剤と0.12gのパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤を配合し、配合液を92gのイオン交換水で希釈することによって、目的とする離型性コート剤を調整した。レベリング性の測定、剥離性能試験および残留接着試験を行い結果を表2にまとめた。

【0107】比較例3～4

実施例10と同様にして、合成例1、3で得られた、水*10

【表3】

水分散体液	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	ブランク
a c g h n o	8	8			
KBM-403	0.8	0.8	0.8		
F-177	0.12	0.12	0.12	0.12	
水	92	92	92	92	
レベリング性	fair	fair	poor	fair	
剥離力 [N/m]					
常態	20	30	20	30	320
[24hr at room temp]					
「イソシアネート」処理後	30	100	220	180	310
[48hr at 65°C, 85%]					
残留接着力 [N/m]					
常態	150	190	170	80	240
[24hr at room temp]					
「イソシアネート」処理後	190	30	180	130	240
[48hr at 65°C, 85%]					

【0109】比較例5～6

実施例10と同様にして、比較例1、2で得られた、水分散液(n)、(o)の8gに対して、0.8gのシランカップリング剤と0.12gのパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤を配合せしめることによって、目的とする離型性コート剤を調製した。レベリング性の測定、剥離性能試験および残留接着試験を行い結果を表3にまとめた。

※

*分散液(a)、(c)の8gに対して、0.8gのシランカップリング剤と0.12gのパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤を配合し、配合液を92gのイオン交換水で希釈することによって、目的とする離型性コート剤を調整した。レベリング性の測定、剥離性能試験および残留接着試験を行い結果を表3にまとめた。

【0108】

【表3】

※【0110】

【発明の効果】本発明の水性複合樹脂分散体、および水性複合樹脂分散体と水分散性ポリウレタン樹脂の水分散体の混合物を、水性剥離剤および水性離型剤として塗工した場合、適度な剥離力をもちかつ粘着剤の粘着力に影響を及ぼさず、長期保存後も剥離力の変化が小さく粘着剤の粘着力の影響を受けにくい塗工物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

// C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

C

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

Z

133/04

133/04